

## 유동층 화학증착법을 이용하여 증착한 열분해 탄소의 특성에 미치는 증착조건에의 영향

박정남\*\*\*\* · 김원주\*† · 박종훈\* · 조문성\*\* · 이채현\*\*\* · 박지연\*

\*한국원자력연구원 원자력재료연구부

\*\*한국원자력연구원 수소생산원자로기술개발부

\*\*\*배재대학교 재료공학과

## Effect of Deposition Parameters on the Properties of Pyrolytic Carbon Deposited by Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition

Jeong-Nam Park\*\*\*\*, Weon-Ju Kim\*†, Jong Hoon Park\*, Moon-Sung Cho\*\*,  
Chae Hyun Lee\*\*\* and Ji Yeon Park\*

\*Nuclear Material Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute

\*\*Nuclear Hydrogen Reactor Technology Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute

\*\*\*Department of Materials Engineering, Paichai University

(2008년 7월 22일 접수 : 2008년 7월 29일 최종수정 : 2008년 7월 29일 채택)

**Abstract** The properties of pyrolytic carbon (PyC) deposited from  $C_2H_2$  and a mixture of  $C_2H_2/C_3H_6$  on  $ZrO_2$  particles in a fluidized bed reactor were studied by adjusting the deposition temperature, reactant concentration, and the total gas flow rate. The effect of the deposition parameters on the properties of PyC was investigated by analyzing the microstructure and density change. The density could be varied from  $1.0 \text{ g/cm}^3$  to  $2.2 \text{ g/cm}^3$  by controlling the deposition parameters. The density decreased and the deposition rate increased as the deposition temperature and reactant concentration increased. The PyC density was largely dependent on the deposition rate irrespective of the type of the reactant gas used.

**Key words** fluidized-bed chemical vapor deposition, pyrolytic carbon, deposition parameter.

### 1. 서 론

최근 세계적으로 많은 관심을 끌고 있는 제 4세대 원자로의 한 개념인 고온가스 냉각로는  $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 높은 운전온도를 갖기 때문에 노내 구조물은 흑연, 단미 세라믹스 및 세라믹스 복합체로 이루어지며 연료도 TRISO형 피복입자 핵연료가 사용된다.<sup>1)</sup> TRISO형 피복입자 핵연료는 직경이 약  $500 \mu\text{m}$ 인 구형의  $UO_2$  입자에 저밀도 열분해 탄소층(buffer PyC), 내부 고밀도 열분해 탄소층(inner PyC), 탄화규소층(SiC), 외부 고밀도 열분해 탄소층(outer PyC)의 4개의 층이 피복된 다층구조로 각 피복층은 중성자 조사에 의한 부피변화와 조사손상을 최소화하기 위해 등방성 구조를 가져야 한다.<sup>2,3)</sup> Fig. 1은 실제 TRISO형 피복입자 핵연료의 파단면 미세구조를 나타낸 것이다. 각 피복층들은 고유의 역할을 가지며 그 기능은 다음과 같다. 저밀도 열분해 탄소층은 핵분열 파편

의 이동을 막고 외층의 고밀도 열분해 탄소의 손상을 방지하는 동시에 내부에서 발생하는 기체 핵분열 생성물과 CO 가스의 흡수 공간, 핵연료 부피 팽창의 흡수, 연료 핵 이동에 대한 완충층 등의 역할을 한다. 내부 고밀도 열분해 탄소층은 탄화규소 증착 시 발생하는 HCl,  $Cl_2$ 와 연료 핵과의 반응을 방지해 주며 기체상의 핵분열 생성물의 외부 유출을 차단한다. 또한 외부 고밀도 열분해 탄소층과 함께 탄화규소층에 압축 응력을 가해줌으로써 탄화규소층의 파괴를 억제한다. 탄화규소층은 기체 및 고체 핵분열 생성물의 확산을 방지하며 증가된 내압을 견디는 압력용기의 역할을 하며 피복입자 전체의 강도를 유지하는 역할을 한다. 외부 고밀도 열분해 탄소층은 핵분열 생성물들의 최종 차단막 역할을 하며 핵연료 집합체 제조 시 흑연 지지상과의 결합을 용이하게 해준다. 이 중 저밀도 열분해 탄소층과 고밀도 열분해 탄소층은 이러한 고유의 역할로 인하여  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 와  $1.9 \text{ g/cm}^3$  내외의 밀도를 가져야 하는데 열분해 탄소가 등방성이 우수하면서 적절한 밀도를 유지하는 것이 피복입자의 파손을 방지하는데 중요하다.

†Corresponding author

E-Mail : weonjkim@kaeri.re.kr (W. -J. Kim)

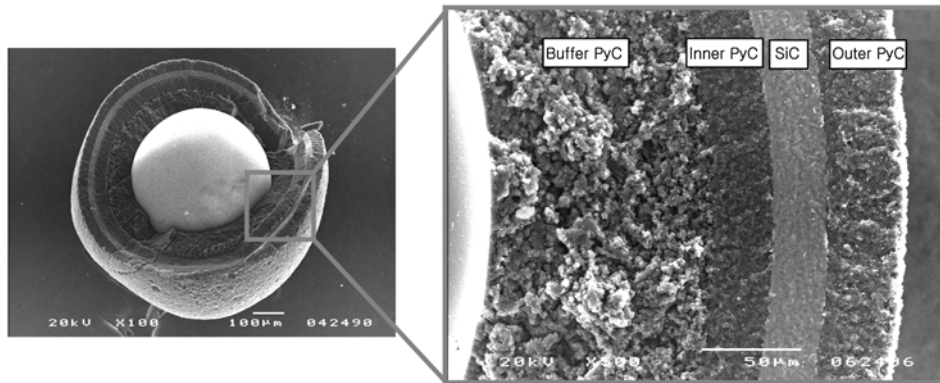


Fig. 1. Micrograph of a typical TRISO-coated fuel particle.

TRISO형 피복입자 핵연료의 제조는 수직으로 된 반응관에 다양한 형태의 모재를 넣고 많은 유량의 가스를 흘려주어 증착 대상물이 유동하는 상태에서 증착하는 방법인 유동층 화학증착법(fluidized-bed chemical vapor deposition)을 이용하며, 이 증착법은 주로 기계적 특성이 뛰어나고 증성자 제어 능력이 우수한 등방성 열분해 탄소를 얻을 수 있는 시스템으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 유동층 화학증착법을 이용한 열분해 탄소의 증착은 반응기체가 증착영역에 도달하게 되면 열분해 되어 탈수소화(dehydrogenation)가 일어나므로 가스상 내에서 입자 덩어리(growth feature)를 형성하게 된다. 이 입자 덩어리가 유동층을 흘러가는 동안 유동되고 있는 모재와 접촉하게 되어 그 표면에 부착되면 입자 덩어리는 남아있던 H<sub>2</sub>를 잃어버리고 표면을 이동해가서 고체상의 증착층을 형성하게 된다.<sup>5)</sup> 이러한 과정에 의하여 증착되는 열분해 탄소는 증착온도와 탄화수소의 종류, 농도, 유량 등의 증착 변수에 따라 특성이 다르게 나타나게 된다. 본 연구에서는 유동층 화학증착법을 이용하여 증착 변수, 즉 탄화수소의 종류, 농도, 유량 그리고 증착온도에 따른 열분해 탄소의 증착거동 및 밀도와 증착속도와의 상관관계를 알아보려고 하였다. 증착된 열분해 탄소는 광학현미경, 주사전자현미경, sink-float 등을 이용하여 미세구조 및 밀도 등의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

열분해 탄소를 증착하기 위해 사용한 유동층 화학증착기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었으며, 피증착물로는 밀도가 6.07 g/cm<sup>3</sup>, 직경이 500 ± 500 µm인 구형의 지르코니아 입자를 사용하였다. 이 실험 장치는 원료기체와 MFC를 포함하는 기체공급부, 반응관과 노즐로 구성된 반응부 및 배출가스 처리부로 나눌 수 있다. 유동층 화학증착기의 반응부는 흑연 발열체 내부에 깔때기 모양의 노즐이 연결된 흑연 튜브로 구성되어 있으며 이 흑연 튜브 내에

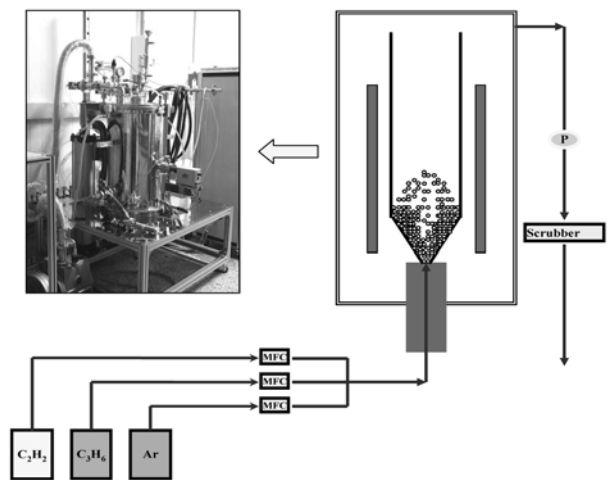


Fig. 2. Schematic diagram of FBCVD system.

서 입자의 유동 및 증착이 이루어진다. 흑연 튜브의 직경은 2.5 cm이며, 노즐부의 직경은 3 mm, 사면의 각도는 60°였다. 온도측정은 열방사온도계(pyrometer)를 이용하였으며, 반응관 내의 압력은 진공계지를 이용하여 압력변화를 감지하였다. 증착온도까지의 승온속도는 10°C/min으로 조절하였으며 증착온도에 도달하였을 때 입자의 유동을 위해 Ar 가스의 유량을 2.0 slm로 유지한 상태에서 14 g의 지르코니아 입자를 반응기 상단부에서 장입하였다. 열분해 탄소의 원료가스로는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 혼합가스를 사용하였고, 희석가스로는 Ar를 사용하였다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 사용하여 열분해 탄소를 증착한 경우에는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 농도를 10~80%, 증착온도는 1250~1450°C에서 총 유량을 1.6~2.5 slm으로 변화시키면서 증착하였다. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 혼합가스를 사용하여 열분해 탄소를 증착한 경우는 유량을 2.0 slm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 농도는 30%로 고정시킨 상태에서 증착온도를 1250~1400°C로 변화시켰다. 증착반응이 끝나면 반응가스의 유입을 차단하고, Ar를 흘리면서 반응관을 냉각시켰다. 증착속도는 지르코니아 입자

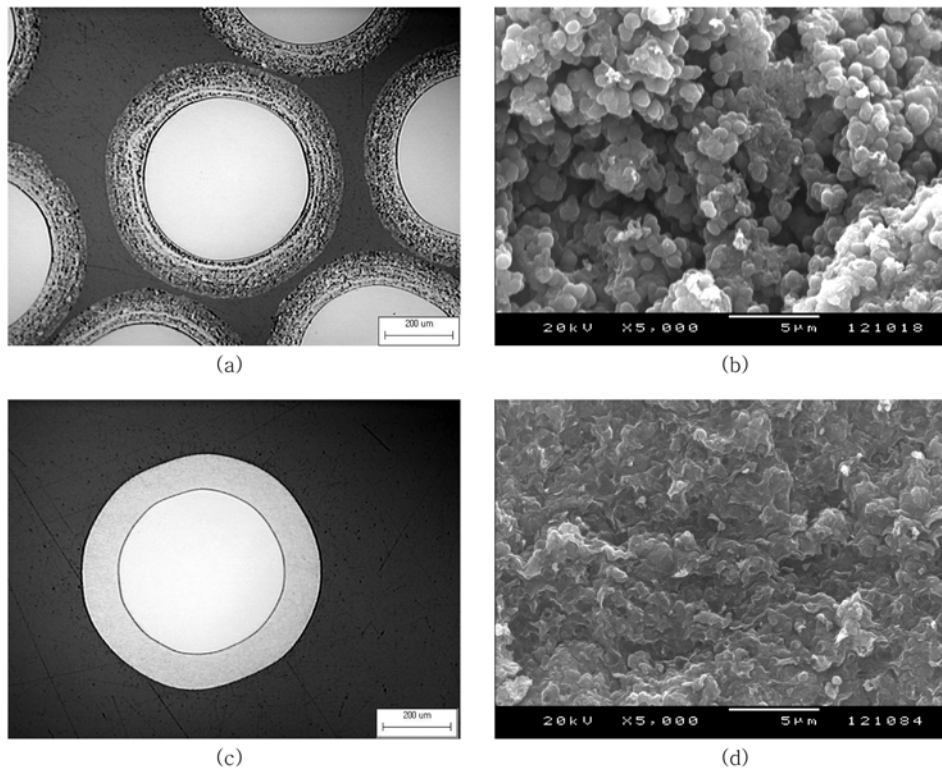
위에 증착된 증착층의 두께를 증착시간으로 나누어 계산하였으며, 미세구조 및 증착두께는 주사전자현미경과 광학현미경을 이용하여 관찰하였다. 열분해 탄소의 밀도는  $1.7 \text{ g/cm}^3$  미만일 경우 증착된 열분해 탄소의 부피와 무게에서 지르코니아 입자의 부피와 무게의 차를 이용하여 계산하였으며,  $1.7 \text{ g/cm}^3$  이상의 밀도를 갖는 열분해 탄소는 sink-float method<sup>6)</sup>를 이용하였다. Sink-float method는 액체 혼합물의 밀도가 농도에 의존한다는 것을 이용하여 밀도를 측정하는 방법으로, 본 연구에서는 dibromoethane ( $d=2.178 \text{ g/cm}^3$ )과 carbon tetrachloride ( $d=1.594 \text{ g/cm}^3$ )를 사용하여 밀도 구배를 갖는 column을 형성시킨 후 열분해 탄소의 과편을 침강시켜 밀도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

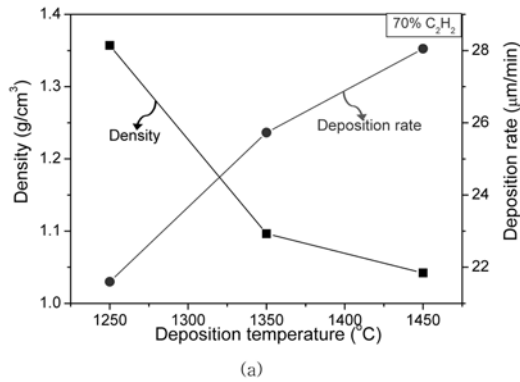
유동층을 이용하여 증착되는 열분해 탄소는 증착과정에서 생성되는 기공으로 인하여 다양한 밀도를 가지므로 열분해 탄소의 밀도를 제어하는 것은 매우 어려운 일이다. 본 연구에서는 증착조건을 조절하여  $1.0\sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는 열분해 탄소를 증착하였다. Fig. 3은  $1.06 \text{ g/cm}^3$ 과  $2.07 \text{ g/cm}^3$ 의 밀도를 갖는 열분해 탄소의 단면 미세구조를 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 밀도가 낮아짐에 따라 둥근 형태의 입자 덩

어리를 많이 관찰할 수 있었으며, 등방성 구조가 균일 핵 생성에 의한 droplet<sup>7)</sup>들이 모여 이루어졌음을 확인할 수 있다. 한편, 저밀도 열분해 탄소는 약  $0.5\sim 1 \mu\text{m}$  정도의 큰 입자 덩어리와 그 사이의 큰 기공들을 관찰 할 수 있었고, 고밀도 열분해 탄소는  $0.5 \mu\text{m}$  이하의 입자 덩어리가 모여 일정한 방향으로 물결모양을 하고 있었다.

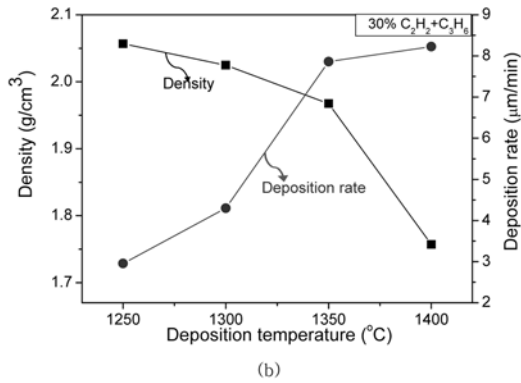
열분해 탄소는 탄화수소가 열적 활성화에 의해 분해되어 증착이 이루어지므로 증착온도에 따라 증착막의 밀도가 매우 다르게 나타난다. Fig. 4는  $\text{C}_2\text{H}_2$  및  $\text{C}_2\text{H}_2$ 와  $\text{C}_3\text{H}_6$ 의 농도를 일정하게 하고, 증착온도에 따른 열분해 탄소의 밀도와 증착속도와의 관계를 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라  $\text{C}_2\text{H}_2$  및  $\text{C}_2\text{H}_2$ 와  $\text{C}_3\text{H}_6$ 의 혼합기체를 사용한 두 경우 모두 증착된 열분해 탄소의 밀도는 감소하였으며 증착속도는 증가하였는데 이는 Kaae<sup>8)</sup> 등의 연구결과와 일치하는 것이다. 증착온도가 비교적 낮은 경우 생성되는 입자 덩어리의 크기가 작고 점성도가 낮아져 증착 후 납작하게 되어 입자 덩어리 사이의 거대기공(macropore)이 매우 감소될 뿐만 아니라 기상에서 형성된 입자 덩어리의 증착 외에 표면 카본의 증착이 입자 덩어리 내의 미세기공(micropore)을 감소시켜서 밀도가 높게 된다. 반면에 증착온도가 증가함에 따라 밀도가 감소하는 것은 입자 덩어리의 크기가 커지고 점성도의 증가로 지르코니아 볼에 증착된 후 입자 덩어리 사이의 거



**Fig. 3.** Microstructures for polished cross-sections ((a), (c)) and fracture surfaces ((b), (d)) of pyrolytic carbon with densities of  $1.06 \text{ g/cm}^3$  ((a), (b)) and  $2.07 \text{ g/cm}^3$  ((c), (d)).

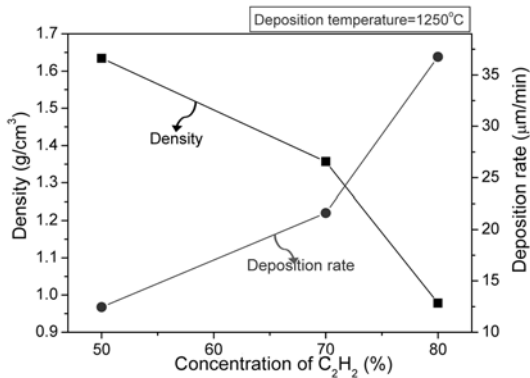


(a)



(b)

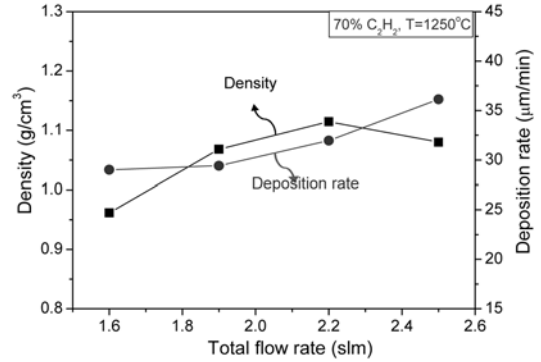
**Fig. 4.** Variation of the density of pyrolytic carbon as a function of the deposition temperature; (a)  $C_2H_2$ , (b) mixture of  $C_2H_2$  and  $C_3H_6$ .



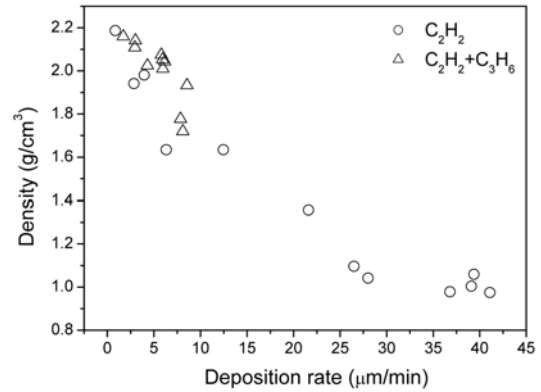
**Fig. 5.** Variation of the density of pyrolytic carbon as a function of the concentration of  $C_2H_2$ .

대기공이 증가 될 뿐만 아니라 표면에 응축되는 카본의 양이 감소하여 미세기공 또한 증가했기 때문이다.

Fig. 5는 1250°C에서  $C_2H_2$ 의 농도를 50, 70, 80%로 달리하였을 때 열분해 탄소의 밀도와 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 열분해 탄소의 밀도는  $C_2H_2$ 의 농도가 증가함에 따라 낮아졌으며 증착속도는 증가함을 알 수 있다. 이는 탄화수소의 농도가 증가하게 되면 열분해 되어 형성되는 작은 입자 덩어리들의 양이 증가하고 이로 인하여 입자 덩어리끼리의 충돌 횟수가 증



**Fig. 6.** Variation of the density of pyrolytic carbon as a function of the total flow rate.



**Fig. 7.** Relationship between density and deposition rate of pyrolytic carbon.

가함으로 더욱 큰 입자 덩어리가 형성될 수 있다. 따라서, 탄화수소의 농도를 증가시켰을 때 낮은 농도일 때보다 큰 가스 덩어리가 지르코니아 볼에 증착되므로 입자 덩어리 사이의 거대기공이 증가되고 표면에 응축되는 카본의 양이 감소하여 밀도는 낮아지게 된다.

유동층을 이용한 열분해 탄소의 증착은 일반적으로 모재가 고정된 화학증착과는 달리 모재가 유동하는 상태에서 증착이 이루어지기 때문에 유동화 및 반응가스의 유량을 고려해야 한다.<sup>9)</sup> 총유량의 변화에 따라 모재의 유동 거동이 달라지므로 증착되는 열분해 탄소의 밀도에 영향을 줄 수 있다. Fig. 6은 증착온도와  $C_2H_2$  농도가 동일한 상태에서 유량을 달리하였을 때 밀도와 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 증착온도와 탄화수소의 농도 변화에 따른 밀도 변화와 비교하였을 때 총유량의 변화는 열분해 탄소의 밀도와 증착속도에 상대적으로 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 따라서 열분해 탄소의 밀도에 영향을 미치는 주된 증착조건으로는 증착온도와 탄화수소의 농도인 것으로 생각된다. 유량 변화 시 2.2 slm까지는 밀도가 다소 증가하다가 2.5 slm에서 다시 감소하는 것

을 알 수 있는데 이는 유량이 증가할수록 반응가스가 증착영역을 통과하는 속도가 빨라져 입자 덩어리가 크게 성장하지 못하고 작은 입자 덩어리가 증착되어 밀도가 증가한 것으로 여겨진다. 반면에 2.5 slm에서 밀도가 낮아지는 것은 유량이 과도할 경우 지르코니아 입자가 증착영역을 벗어난 영역, 즉 증착온도 및 탄화수소의 농도 등이 다른 조건에서 증착층이 형성될 수 있으며 지르코니아 입자와 반응기 튜브 내벽간의 충돌로 인해 기공 발생 가능성이 커지기 때문이다.

Fig. 7은  $C_2H_2$  및  $C_2H_2$ 와  $C_3H_6$ 의 혼합기체를 이용하여 증착된 열분해 탄소의 밀도와 증착속도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 증착된 열분해 탄소의 밀도는 증착속도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. Kaae<sup>8)</sup>와 Bard<sup>10)</sup>의 연구에 의하면 서로 다른 탄화수소를 사용하여 유동층 화학증착법으로 열분해 탄소를 증착하였을 경우, 탄화수소의 종류와는 무관하게 증착속도가 증가함에 따라 밀도가 낮아졌다고 보고하고 있다. 따라서 증착온도와 탄화수소의 농도를 적절히 조절하여 증착속도를 일정하게 유지한다면 탄화수소의 종류에는 상관없이 비슷한 밀도를 갖는 열분해 탄소를 증착 할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 유동층 화학증착법을 이용하여 증착된 열분해 탄소의 미세구조 및 밀도변화와 증착속도의 관계에 미치는 증착조건에 영향을 알아보았다. 증착된 열분해 탄소의 밀도는 1.0~2.2 g/cm<sup>3</sup>였으며, 밀도가 낮아짐에 따라 크고 많은 둥근 형태의 입자 덩어리를 관찰할 수 있었다. 증착조건에 따른 밀도변화는 탄화수소의 종류에는

상관없이 증착온도와 탄화수소의 농도가 증가할수록 감소하였고, 총유량에는 많은 영향을 받지 않았다. 또한 열분해 탄소의 증착속도가 증가함에 따라 밀도가 낮아지는 것을 확인하였으며, 서로 다른 탄화수소를 사용하여 열분해 탄소를 증착할 경우에 증착조건을 조절하여 증착속도를 조정한다면 원하는 밀도를 갖는 열분해 탄소를 얻을 수 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부의 원자력수소 핵심기술 개발사업을 통한 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems, US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, 2002. from <http://gif.inel.gov/roadmap>
2. H. Huschka and P. Vygen, Nucl. Tech., **35**, 238 (1977).
3. K. Minato, K. Fukuda and K. Ikawa, J. Nucl. Mater., **119**, 326 (1983).
4. H. Beutler and R. L. Beatty, Electrochem. Tech., **5**, 199 (1967).
5. J. C. Bokros and R. J. Price, Carbon, **3**, 503 (1966).
6. ASTM, D1505-98, West Conshohocken, PA, USA (1998).
7. S. P. Seung, J. Y. Lee and E. Y. Chin, J. Kor. Ceram. Soc., **21**, 156 (1984).
8. J. L. Kaae, Carbon, **23**, 665 (1985).
9. J. H. Park, W. -J. Kim, J. N. Park, K. H. Park, J. Y. Park and Y. W. Lee, Kor. J. Mater. Res., **17**, 160 (2007).
10. R. J. Bard, H. R. Baxman, J. P. Bertino and J. A. O'Rourke, Carbon, **6**, 606 (1968).